特集記事 • 10
材料の明日を拓く表面・界面の制御・評価技術

触媒反応を起こす表面領域構造の高次化

High-dimensional Organization of Surface Regional Structure for Promoting Catalytic Reaction

上田　渉　北海道大学　触媒化学研究センター　教授
Wataru Ueda

1 緒言

触媒は多くの現代化学工業プロセスに用いられる。最近では、自動車触媒や燃料電池触媒、光触媒、バイオ変換触媒などが進展しているように、触媒の新しい利用の広がりが見られ、発展し続けている。触媒は、21世紀の人類に課せられた重要課題である環境・資源・エネルギー問題の解決に本質的に寄与できるキーテクノロジーと言って過言ではない。これは、触媒というものが対自然無負荷性を本来的に持っているためで、健全で持続可能な社会の実現に向けて、さらなる発展が望まれる。

触媒が人類に大きく貢献した最も有名な例がアンモニア合成である。当時の時代的要請を受け、試行錯誤で生まれたアンモニア合成鉄触媒は、実用化とともに著しい発展を遂げた。現在では、高温・高圧で行われるアンモニア合成のエネルギー効率は生体の酵素ニトロゲナーゼによるアンモニア合成に匹敵するレベルにあるとされる。これは、2007年度ノーベル化学賞を受賞したErtl博士の業績に代表されるように、触媒表面反応の現象が素反応レベルで量子論的に解明できるようになってきたこと、そしてこのような知見を基礎にして触媒物質合成、反応制御を精密に行うことが可能になったことが背景にある。まさに、触媒反応の高度な化学的理解と触媒反応工学の高度化が奏効した結果である。

しかしながら、アンモニア合成触媒が実用化されてからこのレベルに至るまで、100年余の研究成果の蓄積が必要であった。基礎学術の地道な構築が必要であったことは言を待たないが、現在のひっ迫する環境・資源・エネルギー問題に触媒が貢献するには、触媒システム構築にこのように長い時間を要している訳には行かない。今や、時代的要請に応え、超高性能の求めにも応じられるような高度な触媒システムを迅速に世に送り出す必要がある。本質的に複雑システムである触媒を高度にして、かつ意図して構築し、速やかに合成するという、大変な難題に応えなくてはならない。新次元の学術・技術の領域に入っていると言える。

本稿では、以上のような高い要求に今の触媒化学研究はどのように応えようとしているのか、最近の動向と筆者の研究の紹介を通して、探ってみる。

2 触媒反応を生む時空間構造

2.1 触媒物質合成論の持つ問題

触媒研究において我が国は欧米の研究をリードする立場にある。特に固体状態の触媒では、超強酸的性質を有する硫酸化ジルコニア、ヘテロポリ酸、担持金ナノ粒子、多元系選択酸化触媒、あるいは可視光応答型光触媒材料など、日本発のオリジナルな触媒物質（材料）は枚挙に暇がない。触媒を作ることは、ナノテクノロジーの言葉が登場するよりもはるか昔から原子ーナノスケールの物質合成化学として位置づけられてきた。近年では、触媒活性構造を数原子単位のサイトとしての捉え方から、ナノスケールの空間を持った触媒反応場、表面場として認識する方向へと発展した。これを受け触媒のナノ構造化はさらに進歩し、また多くの可能性ある物質合成方法論や新しい触媒物質が生み出された。可能性のある触媒物質とそのナノ構造の対象は膨大であり、今後とも様々な原子ーナノスケールの研究アプローチで新しい触媒物質の発見や構築が成されるであろう。

しかしながら、触媒物質合成の長い歴史がありながらも、ナノスケールの方法論は経験の集積に過ぎない。自己組織化という現象のもとの物質の合成がその典型である。すなわち、自己組織化は、複数の原子・分子が高次に相互作用し、構造組織を発生させるもので、複数の触媒機能が連携するような新しい触媒物質状態を生む上で重要な方法論となりうる。ただし、原子・分子レベルからのボトムアップ的形成法であり、複雑な相互作用を目的どおりに物質操作で行うことは実

質無理で、非制御的な方法論といわざるを得ない。他の多くの原子ーナノスケールの物質合成化学はこのような問題を抱えており、新しい触媒物質創製に多くのトライアルと時間を依然必要としている。対策としてコンビナトリアル方法やハイスループット合成などの自動化テスト方法があるが、これを意味のあるものにするには理論の併用や高度な分析との連携などが必要となり、結局人による高度な判断が求められ、さらなる時間的発散を生む結果となっている。

2.2 新次元の触媒構築の学術・技術

これに応える新次元の触媒構築の学術・技術とは何か？それを考える上で、ナノスケールの空間を持った触媒反応場、表面場を構築する上で、なぜこのような問題が生じるのかをはっきりさせておく必要がある。それは、現代の触媒物質合成論の持つ不確定性にある。触媒システムの構築とは、ひとつには化学反応を促進する上で反応分子を活性化するなどの必須の触媒機能を成立させることにある。もうひとつは反応する分子から見て触媒活性物質が均質であり、すべての反応分子を同一的に触媒作用空間に取り込み、同等に活性化し、また生成する分子を速やかに触媒作用空間から吐き出すなどの、分子の運動と関連した触媒作用空間構造形成である。前者は、触媒元素間の空間的相互位置関係によって決定される電子状態から生まれる機能を達成するもので、原子、分子をそのサイズを反映した形で取り扱う物質合成化学である。一方、後者は反応分子の取り込みなどの物質移動や反応に伴うエネルギー移動の変数を最適反映した形で反応場の構造形態を決定するものである。両者は触媒反応場としての3次元的空間因子を取り扱う意味で共通しているが、空間的には触媒活性サイトの原子レベルから、より大きな、数ナノから数ミクロンの範囲にある10の3乗幅を持った触媒構造場の空間領域であり、同時に素反応などのピコ秒単位から物質拡散などのミリ秒への10の3乗幅をもった時間軸をもつ触媒構造場の中での分子動きの時間領域である。この大きな時空間幅に対応しようとすると触媒物質は高次構造物質とならざるを得ない。

しかし、ここに不確定性が生まれる。すなわち、原子・分子レベルでの構造性を持った触媒作用場を作ることは触媒作用を生む上で一次的に必要であるが、これを数ミクロン、数ミリレベルの大きさにまで均質に作ったとしても、単純に原子・分子レベルでの構造部分が増えただけで、10の3乗幅をもった分子動きの時間領域への対応は全くできていない。一方、分子動きの広い時間領域に対応できる触媒作用場を作ろうとナノサイズレベルの均質触媒物質を空間位置的に配置しようとしても、一つ一つを物理的に行うことは実質不可能である。現状では不確実ではあるけれども再現性があり、実質的に作れるような経験的手段に頼っている。しかし、現実的にでき上がった触媒物質はどうしても複雑性や不均質性を持つことになり、結果として触媒システム全体に複雑性を生み、システムの実性能を不明瞭なもの、制御が困難なものとなる。また、この時空間領域は、反応分子、生成分子の状態に強く影響を及ぼすため、触媒作用下での反応因子に強く変化を与え、結果として触媒の実効性能を支配し、触媒の成否を決定してしまう。まさにこの不確定性を克服することが現場では日々なされているともいえる。

克服には、触媒物質合成の中でもっとも不確実で、制御の手が届いてこなかったナノサイズレベルの広がりをもって複数の元素が高次構造配列したような反応場領域、すなわち限界領域に踏み込んだ新しい触媒物質構築工学が必要である。表1に、このような観点から最近の注目される触媒物質合成の学術・技術をまとめた[1-7]。表中の説明にあるように、いずれも狭い領域での単純な元素や分子の組織形成ではなく、異なった物質状態（ユニット）の高次構造的接合から生まれるものを共通するところが興味深い。次にはさらに、筆者が進めている複合酸化物の系を例に、高次構造形成の本質をとらえる。

3 複雑化する接触酸化用酸化物触媒

有機物の酸化はエネルギーを生み、化学品を生む反応で、最も直接環境に影響を与える出口の段階である。したがって、この段階を効率よく、また触媒を使ってより環境に適合した反応を作っていくことが大変重要となる。燃料電池での酸化触媒の発展は欠かせないし、化学工業プロセスでは多くの酸化反応が稼動して化学品を生産している。中にはプロピレンからアクリル酸を製造する気相酸化反応のようにきわめて完成度の高いものもある。この反応は中間にアクロレインを経由する二段プロセスであるにもかかわらず、一段目で95%、後段で98%の驚異的な収率を達成し、全体で93%の収率でアクリル酸が得られる。しかしながら、必ずしもすべての酸化反応がこのようなレベルではなく、酸素による有機物の選択酸化、特に固体触媒材料を用いた気相接触酸化は大変難しい反応とされ、有効となる触媒は複雑な組成と構造状態を取ることが多い。

複雑になる原因は反応物や反応形式にある。酸素分子が有機物と反応するには、電子を受け取るなどして活性化される必要があるが、この際酸素は実に様々な活性化状態をとることができ、これが原因で様々な生成物ができる。目的の反応を起こさせるには、酸素を特定の活性化状態にする（ピコ秒レベルの時間軸）触媒の役割が非常に重要になる。もう一つの重要な原因は有機物の側の状態である。有機物と酸素の反応では通常何段階かの過程（ミリ秒）を経て安定生成物

に至る。しかし途中で希望しない反応が起こる可能性はあるので、触媒の時空間構造によって有機物の反応の方向性を規定させることもまた必要となる。

酸化反応で起こる様々な反応段階を触媒によって制御することは大変有効であることは容易に判断できるが、上述の不確定性の議論をしたように、一つの触媒元素で作られた単純な触媒機能では多くの制御を一度にかつ完全に行わせることは実際上ほとんど無理であることは容易に想像がつく。複数の触媒元素で作る複数の触媒機能が協働的に働く構造環境を整えることが、選択酸化を達成する上で最も必要なこととなる。これにはナノスケールレベルの触媒構造が必須である。多くの金属元素から構成できる複合酸化物が選択酸化触媒として最も適した固体機能性材料で、実際に多くの気相選択酸化反応で使われているのは当然の結果と思われる。以下、酸化物触媒の構造と機能分離の関係を、アルカン選択酸化用Mo-V系複合酸化物触媒を例に詳述する。

3.1 アルカン選択酸化用Mo-V系複合酸化物触媒の構造と機能

プロパンをアルカンの例に取ると、同じ炭素3個の化合物であって、最終目的生成物もアクリル酸と同じであっても、プロパンとプロピレンの反応性が著しく異なるため、プロパンの酸化はプロピレンの部分酸化とは本質的に異なる。プロピレンの酸化ではアクロレイン生成で一端止めることができ、更なる触媒でアクリル酸へと転化できる。一方、プロパン酸化では、プロピレンが一端生成するので、反応段階は多くなる上、プロパンは反応性が低いため、反応性の高い中間物段階で留めることは難しく、もっとも安定なアクリル酸まで反応が進行せざるを得ない。そのため、プロパン酸化ではより多くの反応ステップを同時に制御することが必要となり、必然的に触媒機能が高次化することになる。

このような状況下では、前述の議論を反映して、触媒には様々な機能が要求される。大きく分けると、分子活性化の時空間と分子動きを制御する時空間の構造が必要になる。前者では、プロパンや酸素分子が活性化される。ただし、プロパンから生成したプロピレンは反応性が高いので、プロパンが活性化された時空間にそのままとどまって、さらなる反応を受ける状態にあれば、目的の生成物にならないので、後者の分子動きの時空間を通して速やかにその場を離れ、たどり着いた別の時空間で分子を活性化され、次の反応を受けることが重要になる。このようにして次々と反応が進み、最終生成物へと至る。このスキームなくしては反応は選択的に進行しない。

これを成し遂げる上で、触媒は均質な構造を有し、かつ複数の機能がナノスケールレベルで分離し協働できるような構造が必要となる。これを成し遂げているのがプロパン選択酸

表1　新しい触媒表面・界面の形成方法

分類	形態	分子活性化の時空間ユニット	分子動きを制御する時空間ユニット	概要
分子性	多核複核錯体	複数の異なる元素の分子性集合	構造的に取り囲む有機物	触媒作用を生み出す異種金属間の結合を多元的に行わせ、それを有機物が取り囲むようにして安定化、また字空間を生み出す。
	秩序構造ナノ金属粒子	複数の異なる元素の規則集合	保護基	構成元素個数一定で、ナノメーターサイズで異種金属を秩序配列させた金属状態
表面性、界面接合	金属ー酸化物接合表面	ナノ金属粒子	金属酸化物固体	結晶性金属酸化物固体表面とナノ金属粒子が規則的な結合で生成する界面
	基板分子集積表面	有機金属錯体	金属基板	平滑な金属基板に緻密に有機分子を集積させ、それによってできた表面に触媒金属を固定化することによって生成する新しい金属表面
	表面錯体	有機金属錯体	金属化合物固体	結晶性の金属化合物固体表面と連結しつつも、有機物と協調してできた分子性の錯体
3次元性固体	高次構造複合酸化物	分子性酸化物	リンカー	分子性酸化物がリンカーとの反応で、2次元性の物質、さらにそれがリンカーの作用で三次元固体へと変化したもの
	多孔性金属錯体	有機金属錯体	リンカー	分子性の有機金属錯体がリンカーとの反応でお互いに連結し、最終的に三次元固体へと変化したもので、規則的な細孔空間をもたらしたもの

化触媒として良く知られている結晶性Mo-V-Te (Sb) -Nb-O複合酸化物である[8]。この触媒の見事な作用を以下に示す。

基本は結晶性の複合酸化物であることである。単純にこれらの元素が任意に集合しても全く触媒作用は示さない。活性触媒の構造は、図1に示したように構成金属を中心とした酸素八面体が頂点共有して一面に複雑に配置した板 (a-b面) を形成し、c軸方向に頂点共有して積み重なった層状である[9,10]。a-b面での酸素八面体配置に特徴があり、酸素八面体が集合した5員環を基本骨格とし、これらが連結して酸素八面体が6個ないし7個環状に連なった6員環と7員環を同時に形成した複雑な組織となる。

この構造がプロパン酸化に重要であることは類似の結晶性複合酸化物触媒の性能との比較から分かる。c軸方向に頂点共有して積み重なった層状構造体である点を共通にして、a-b面での酸素八面体の配置が異なる種々のMo-V-O系複合酸化物の中で、a-b面において5員環のみを形成した触媒は全く不活性で、また6員環のみの触媒は活性は示すものの選択性に乏しいものであるのに対し、5員環と6員環が共存し、同時に7員環が形成された触媒は特異的に高活性であった。これより、c軸方向に頂点共有した側の酸化物表面は触媒作用を示さず、活性はa-b表面特異的であり、5員環、6員環、7員環の同時共存、高次配列が必要であることが分かる。プロパン酸化に対するMo-V-O系触媒の強い構造依存性が見て取れる[11,12]。

さらに構成元素の役割を明確に見て取ることができる[13]。MoとVだけでこの構造体が形成することができることから[14]、MoとVが構造の骨格を形成することが分かる。そしてこの元素構成だけで極めて高いアルカン酸化触媒能が得られることから[15]、MoとVが必須元素で、酸化活性だけをとらえれば、7員環構造がこれを担っている。7員環構造を支える5員環を考慮すれば数平方ナノメートルの構造単位が必要なことになる。さらに重要なことは、7員環構造は軽アルカンなどの小分子を取り込むことができるミクロ細孔の機能を有する (後述) ことが判明したことである[16]。この機能により軽アルカンは7員環部位で活性化を受け、一方生成したプロピレンはここには受け入れられず、他の活性部位で反応を受けざるを得なくなり、反応の方向が制御されたことになる。このことがまさにアルカン選択酸化を成立させていると言える。この機能がなければ、単なる二酸化炭素生成の触媒に過ぎない。この事実は、分子活性化の時空間が分子動きを制御する時空間となっていることを意味している。また、これが成立するのは、その後の過程に第3成分が関与していることにある。

第3成分であるTeないしSbを加えると、骨格構造はそのままに6員環ないしは7員環の一部にこれらの元素は位置する。基本構造をそのままに、6員環、7員環に元素に基づく新たな機能が加わったことになる。実際、これによって初めてプロパン酸化で高いアクリル酸選択率が生まれる。上述の議論を延長すると、7員環部位で生成したプロピレンはその場にとどまることなく近接するTeないしSbを含む6員環へと速やかに移動し、そこで次の選択的な触媒反応を受けアクロレインが生成し、さらにアクリル酸へと変化する。この段階は

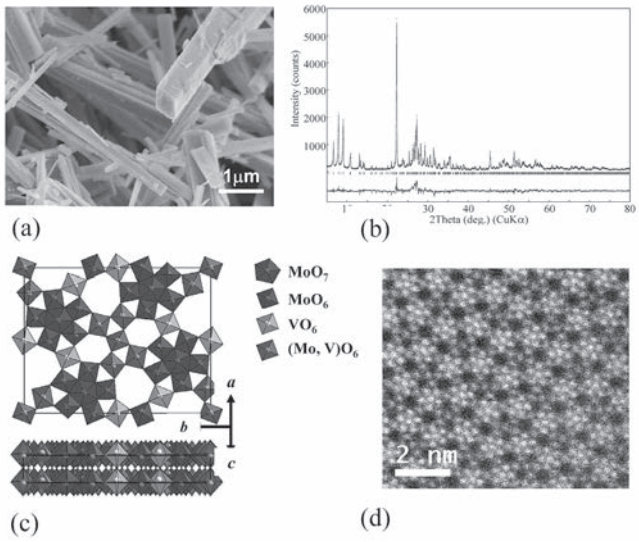

図1-1　斜方晶Mo_3VO_xの構造
(a) SEM像
(b) XRDのRietveld解析
(c) 結晶構造図
(d) HAADF-STEM像

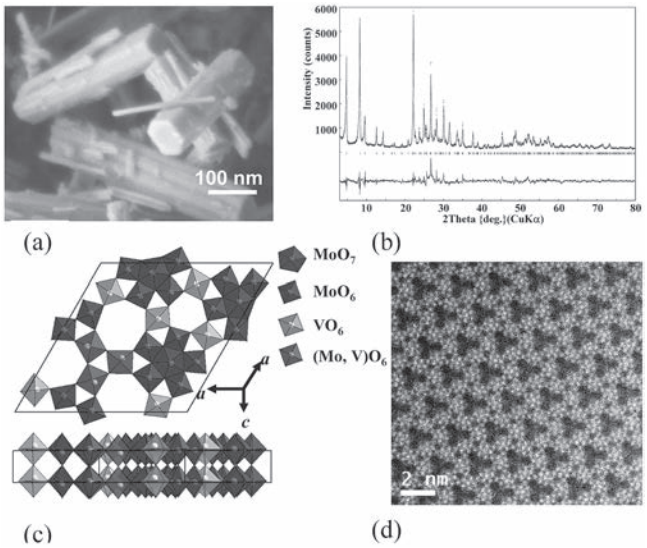

図1-2　三方晶Mo_3VO_xの構造
(a) SEM像
(b) XRDのRietveld解析
(c) 結晶構造図
(d) HAADF-STEM像

大変重要であるが、実際のところは、プロピレンは生成物として実際に観測されるので、速やかな反応進行が時空間構造で必ずしも成立している訳ではない。先の7員環部位の時空間構造による分子動きを制御するような機能がここでも必要である。第4成分のNbがこのような役をになっていると考えられるが、詳細ははっきりしていない。なお、当然のことながら、NbはMoとVが作る骨格を置換でき、この場合も骨格構造に影響を与えずにNb元素に基づく機能が付与される。

3.2 組織構築化学論

このような物質がどうして形成されるのか？Mo-V-O系複合酸化物は多様な構造をとる物質群であるが、高温熱過程で合成される安定物質では触媒活性はほとんど示さない。そのひとつの理由は、構成する元素種が限られたり、複数の構成元素が構造内でランダムに位置して、正確な時空間構造が生まれないためである。実際、先のプロパン酸化の触媒では五員環部位はすべてMoで構成されるのに対し、それを連結する部位は主としてVで構成される。これにより七員環に活性なV状態が生まれる。このようになるのは以下のような理由による。

筆者は、高次構造導入には準安定な物質形成を可能とするソフト合成法の適応が重要と判断し、酸化触媒としては適用例が少ない水熱合成法を取り入れた。これにより、図1に示したような複雑な構造を有する結晶性Mo_3VO_x酸化物の合成に成功した。この方法で構造変態の斜方晶（pH＝3.3）と三方晶（pH＝2.2）の2種類の結晶が得られる。Rietveld解析やHAADF-STEM解析から、Moの酸素八面体が縮合した5員環状クラスター｛(Mo) Mo_5｝が構造形成ユニットとなり、それらがVの酸素八面体を介して縮合し、6員環と7員環を形成して全体として2次元性のクラスター格子が構築され、この平面クラスター格子が*c*軸方向に積層し、3次元結晶体となっているとした。斜方晶と三方晶はいずれも5員環状ユニットの縮合によって形成されているが、その配置が違うだけであることからも、このユニットを経由する構造形成過程が間違いないものであることが分かる。斜方晶では二つの5員環状クラスター｛(Mo) Mo_5｝が一つのV酸素八面体を介して縮合した2次ユニットが生成し、それがさらに繋がって次元平面を形成しているのに対し、三方晶では三つの5員環状クラスター｛(Mo) Mo_5｝が三つのV酸素八面体を介して縮合した三角形状の2次ユニットが生成し、これがさらに繋がった構造となっている。2次ユニットはpHが低いほど高度に縮合した形態をとりやすいことが最終構造に反映していると考えられる。また、溶液中には、モリブデンとバナジウムが反応してMo酸素八面体が縮合した5員環状ユニットからなるボール状のポリ酸型前駆体$Mo_{72}V_{30}$が生成していることが分かった。

以上のことから水熱合成前からすでに構成元素であるMoとVは最終の固体で見られる構造ユニットからなる分子性のポリ酸型ナノクラスター[17]を形成し、それが水熱合成条件下で2次元平面クラスター集合へと変化し、さらに積層して3次元固体になったものと考えられ（図2）、固体触媒デザインにおけるユニット合成の可能性を示すことができた[6]。これを応用すれば、分子性のポリ酸型ナノクラスターをベースに触媒作用を考え、それを縮合させて固体化し、高次構造、すなわち時空間を形成させる新たな構造体の合成の方法となり、同時に構造における元素に位置を限定することができる初めてのナノ構造材料合成の方法論として応用が広まることが期待される。

3.3 Mo_3VO_x酸化物の構造特性ー副次的発見

前述のようにMo_3VO_x酸化物の構造から分かるように、*a-b*面に現れる6員環と7員環の中心には元素は存在せず、空孔のみが存在することができる。6員環では金属イオンが進入できる程度の空孔だが、7員環は開口径4～3.3Åを有し、内口径が約5Åである空孔構造となっている。構造的にゼオライトのようなミクロ細孔に基づく特異的な吸着物性が期待される。事実、低い相対圧（5×10^{-7}）で急な窒素吸着の立ち上がりがあり、これより細孔分布を求めたところ、ゼオライト様の均一細孔（0.41nm）を有していることが分かった。Ar、Kr、CO_2、メタン、エタンの吸着によってもこのことは確認された。7員環中に金属イオンが存在する触媒やあらかじめアンモニアを7員環中に吸着させておくとミクロ細孔吸着の立ち上がりが全く見られなくなること、7員環構造がない結晶体に変換すると吸着が見られなくなること、さらに窒素吸着後、水やアンモニアで処理すると窒素分子が閉じ込められ

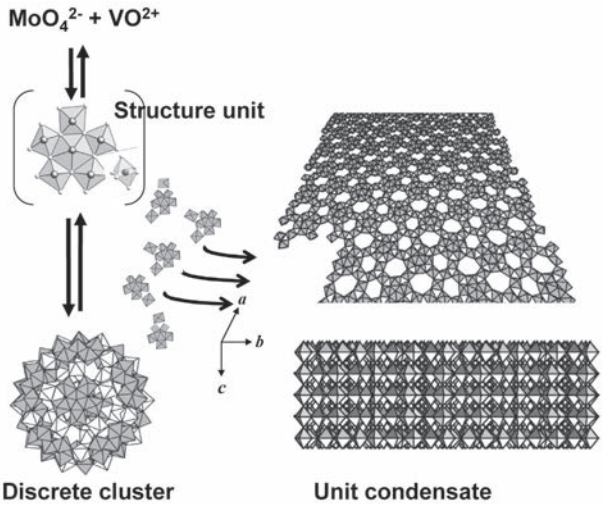

図2　構造形成プロセスモデル（ユニット合成）

ることが見出され、7員環構造に基づくシリンダータイプのミクロ細孔が明確となった。Moの酸素オクタヘドラから成る3次元酸化物結晶ではじめてのゼオライト様物質である。さらに、これは通常のシリカ系のゼオライトと異なり、Moを主構成元素としているため、価数の変化が容易に起こると予想される。事実、上述のような小分子の吸着は試料を酸化雰囲気で処理した時にのみ観測され、還元雰囲気においてMoを部分的に低原子価状態にした場合、以上のような吸着は全く観測されなくなった (図3)。還元雰囲気で処理した試料と酸化雰囲気に置いた試料では格子定数に変化が起こり、7員環構造に基づくシリンダータイプのミクロ細孔がMo酸化状態に従って口径が変化することが分かった。redoxにより口径変化するミクロ細孔と位置付けられる全く新しい物質である。

4 おわりに

時空間的に表面機能が重要な役割を果たす固体物質を設計的に造ることの難しさは依然変わらないが、一歩一歩の挑戦が必要なことは言を待たない。反応が決まって、一義的に必要元素と触媒構造を決め、それを生み出すまでの方法論を提示するまでにはまだ長い道のりが必要にも思えるが、何とか早くその方法論を導き出したい。人間の社会や生物の組織は、その目的が決まれば、その中の様々の個性あるものがその個性を十分に発揮できるように、連携する組織が形として自然と構成される。しかしその“自然に”というのは“全くの自由に”ということではなく、個性と個性の間で情報交換して、それぞれの個性を認知、識別するプロセスが必要で、そしておのおの所定の場所に収まる過程を経て組織構造が決まる。人間社会では様々な職業で社会が成立し、社会構造が生まれる。反応物を含めた情報交換が成立した触媒構造形成が次のステップとして重要なのかもしれない。

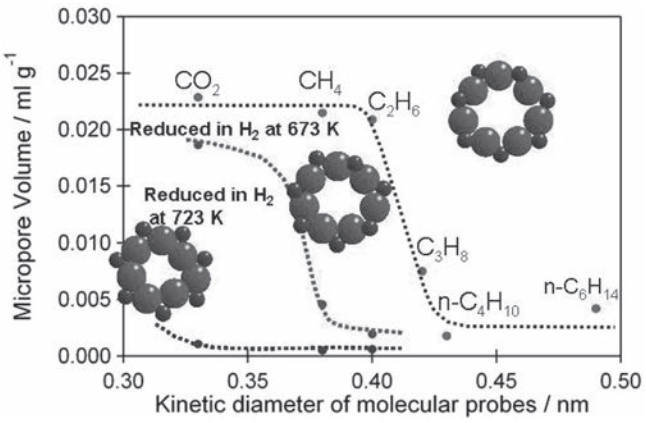

図3　Mo_3VO_xの還元に伴うミクロ吸着挙動変化

参考文献

1) H.Kaneko, Y.Nakamura and H.Suzuki：Organometallics, (2008) 28, 2535.
2) A.Kamegawa, J.Nakahigashi, A.yamaguchi, A.Fujita, M.Yamauchi, H.Kitagawa and M.Okada：J.Jpn.Inst. Metal, (2009) 73, 141.
3) M.Haruta：ChemPhysChem, (2007) 8, 1911.
4) T.Taniike and M.Terano：Macromol.Rapid Commun., (2007) 27, 1918.
5) Kenji Hara, R Akiyama, S.Takakusagi, K.Uosaki, T.Yoshino, H.Kagi and M.Sawamura：Angew.Chem.Int. ed., (2008) 47, 5627.
6) M.Sadakane, K.Yamagata, K.Kodato, K.Endo, K.Toriumi, Y.Ozawa, T.Ozeki, T.Nagai, Y.Matsui, N.Sakaguchi, W.D.Pyrz, D.J.Buttrey, D.A.Bolm, T.Vogt and W.Ueda：Angew.Chem.Int.Ed, (2009) 48, 3782-3786.
7) S.Kitagawa, R.Kitamura and S.Noro：Angew.Chem.Int. ed., (2004) 43, 2334.
8) T.Ushikubo, H.Nakamura, Y.Koyasu and S.Wajiki：US Patent, 1995 5, 380, 933.
9) H.Watanabe and Y.Koyasu：4th WCOC, Potsdam, recent report, 2001, 16.
10) M.Lundberg and M.Sundberg：Ultramicroscopy, (1993) 52, 429.
11) D.Vitry, Y.Morikawa, J.L.Dubois, and W.Ueda：Appl. Catal.A, (2003) 251, 411.
12) T.Katou, D.Vitry, and W.Ueda：Catal.Today, (2004) 91-92, 237.
13) N.Watanabe and W.Ueda：Ind.Eng.Chem.Res., (2006) 45, 607.
14) M.Sadakane, N.Watanabe, T.Katou, Y.Nodasaka and W.Ueda：Angew.Chemie, Int.Ed., (2007) 46, 1493.
15) T.Katou, D.Vitry and W.Ueda：Chem.Lett., (2003) 32, 1028.
16) M.Sadakane, K.Kodato, T.Kuranishi, Y.Nodasaka, K.Sugawara, N.Sakaguchi, T.Nagai, Y.Matsui and W.Ueda：Angew.Chem.Int.Ed., (2008) 47, 2493.
17) A.Müller, A.M.Todea, J.van Slageren, M.Dressel, H.Bögge, M.Schmidtmann, M.Luban, L.Engelhardt and M.Rusu：Angew.Chem.Int. Ed., (2005) 44, 3857.

(2010年9月1日受付)